

Präzisionsbestimmung der Kristallstruktur des Brookites (TiO_2) und ihre Methoden

Inaugural-Dissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Reinhard Weyl

aus Merseburg

WIESBADENER GRAPHISCHE BETRIEBE GMBH • WIESBADEN

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 11. 1958

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. FLEISCHMANN

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. Th. ERNST

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. ANDRESS

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Kristallographie“, 111, 6 1959

Herausgegeben von M. J. Buerger, M. von Laue, F. Laves, G. Menzer, I. N. Stranski

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Frankfurt am Main

Präzisionsbestimmung der Kristallstruktur des Brookites, TiO_2^*

Von REINHARD WEYL

Mineralogisches Institut der Universität Erlangen

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Abstract

The lattice constants determined by PAULING and STURDIVANT¹ in 1928 were found to lie within the precision limits of 0.1% attained by the present measurements. Calculations based on new intensity measurements provided somewhat different values of the lattice parameters (in brackets the values of PAULING and STURDIVANT).

	O ₁	O ₂	Ti
<i>x</i>	0.008 (0.010)	0.229 (0.230)	0.128 (0.127)
<i>y</i>	0.147 (0.155)	0.110 (0.105)	0.098 (0.113)
<i>z</i>	0.182 (0.180)	0.530 (0.535)	0.863 (0.873)

The atomic distances calculated from these data show firstly that the central atom Ti_0 in a (TiO_6) octahedron is displaced by $(0.2 \pm 0.1) \text{ \AA}$ from the center, and secondly that this atom Ti_0 is further away by $(0.12 \pm 0.06) \text{ \AA}$ from the neighbouring atoms in an octahedral chain Ti_1 and Ti_2 than from the third neighbouring atom Ti_3 .

Auszug

Die 1928 von PAULING und STURDIVANT¹ gemessenen Gitterkonstanten des Brookits wurden innerhalb der in dieser Arbeit angestrebten Genauigkeit von 0,1% bestätigt. Die Auswertung neuer Intensitätsmessungen führte zu etwas anderen Strukturparametern (in Klammern die Werte von PAULING und STURDIVANT):

* Geringfügig gekürzte Dissertation, angenommen von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen.

¹ L. PAULING and J. H. STURDIVANT, The crystal-structure of brookite. Z. Kristallogr. 68 (1928) 239–256.



	O ₁	O ₂	Ti
<i>x</i>	0,008 (0,010)	0,229 (0,230)	0,128 (0,127)
<i>y</i>	0,147 (0,155)	0,110 (0,105)	0,098 (0,113)
<i>z</i>	0,182 (0,180)	0,530 (0,535)	0,863 (0,873)

Die mit diesen Daten berechneten Atomabstände zeigen erstens, daß das zentrale Ti₀ in einem (TiO₆)-Oktaeder um $(0,2 \pm 0,1)$ Å aus der Mitte gerückt ist, und daß es zweitens von den beiden innerhalb einer Oktaederkette benachbarten Ti₁ und Ti₂ um $(0,12 \pm 0,06)$ Å weiter entfernt ist als von dem dritten benachbarten Ti₃.

Einleitung

PAULING und STURDIVANT¹ ermittelten 1928 die Brookitstruktur an einem Kristall vom Magnet Cove (Arkansas, USA), indem sie zunächst eine oktaedrische Sauerstoffumgebung des Titans voraussetzten. Danach wurde ein Modell konstruiert, das die Symmetrieelemente der Raumgruppe D_{2h}^{15} aufwies. Eine hinreichende Übereinstimmung mit Hilfe des Modells berechneter und visuell geschätzter Intensitäten bestätigte die prinzipielle Richtigkeit der Struktur.

Das Ziel folgender Arbeit ist eine Überprüfung der Gitterkonstanten und die Verfeinerung der Struktur, um die Atomabstände mit ihren Fehlergrenzen möglichst genau angeben zu können. Als Untersuchungsmaterial stand eine braune durchsichtige Brookitplatte vom Riedertobel (Kanton Uri, Schweiz) zur Verfügung. Sie war etwa $8 \times 5 \times 0,8$ mm³ groß.

Überprüfung der Gitterkonstanten

Zwei Straumanisaufnahmen (monochromatisierte CuK-Strahlung) von Proben der Fundorte Magnet Cove bzw. Riedertobel wurden miteinander verglichen. Die Diagramme zeigten keine Unterschiede in ihren *d*-Werten; bis zu einer Genauigkeit von 0,1% stimmten die Kristalle beider Vorkommen in ihren Zellkantenlängen überein.

Für Arkansasbrookit geben PAULING und STURDIVANT¹ die Werte an: $a = 9,184$ Å, $b = 5,447$ Å, $c = 5,145$ Å (auf metrische Einheiten umgerechnet). Die Überprüfung dieser Daten erfolgte durch Messungen an einem Ionisationsspektrometer (gefilterte CuK-Strahlung), das im hiesigen Institut nach dem Prinzip des Norelco-Goniometers umgebaut wurde². Als Eichsubstanz diente Quarzpulver. Die Differenz der gemessenen Glanzwinkel von den Eichwerten war nicht größer als 0,02°.

² HAROLD P. KLUG and LEROY E. ALEXANDER, X-ray diffraction procedures. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, limited, London, 1954.

In dem Diagramm eines Präparates von Arkansasbrookit waren Beugungskurven nur bis zu $\theta = 33^\circ$ zu erkennen. Kurven höherer Ordnung wurden von der Untergrundstreuung überdeckt. Infolge der genauen θ -Bestimmung genügten jedoch die letzten drei in Tab. 1 aufgeführten Reflexe für eine Auswertung. Die Glanzwinkel der letzten Spalte wurden nach den oben angegebenen Daten berechnet. Davon wichen die gemessenen Winkel höchstens um $0,03^\circ$ ab. Daraus folgt: Für alle $\theta \geq 27,6^\circ$ ist $\frac{\Delta d}{d} \leq 0,1\%$. Es ist somit erwiesen, daß der Fehler der von PAULING und STURDIVANT bestimmten Gitterkonstanten $0,1\%$ nicht übersteigt.

Tabelle 1. *Linien von gepulvertem Brookit (Magnet Cove), aufgenommen mit einem Zählrohr-goniometer (Cu K-Strahlung)*

$h k l$	θ_{gemessen}	$\theta_{\text{berechnet}}$
2 1 0	12,68°	12,67°
1 1 1	12,86°	12,85°
2 1 1	15,42°	15,40°
4 2 1	27,63°	27,62°
1 2 3	32,52°	32,50°
6 1 1	32,97°	32,94°

Bestimmung der Atomkoordinaten

Für eine genaue Festlegung der Parameter ist ein Vergleich gemessener und berechneter Strukturfaktoren (F_o und F_c) notwendig. Im vorliegenden Fall wurde das Fouriervorgehen angewendet, das nach COCHRAN³ eine Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist. Die Atomkoordinaten werden hierbei so ermittelt, daß $\sum_v (F_o - F_c)^2 \frac{\alpha}{\bar{f}}$ zu einem Minimum wird. v ist die Anzahl der beobachteten Intensitäten, α der Temperaturfaktor und $\bar{f}$ ein mittlerer Atomformfaktor. [In Abb. 1 ist $\frac{\alpha}{\bar{f}} (d)$ für TiO_2 dargestellt.]

Die Strukturfaktoren F_o sind durch die Intensitätsmessung fest vorgegeben, die deshalb ganz besonders sorgfältig, d. h. unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Fehlerquellen durchgeführt werden muß. Zunächst wurde für jeden Reflex die Schwärzungsverteilung aufgenommen, da wegen der unterschiedlichen Form der Reflexe die Bestimmung des Schwärzungsmaximums allein unzureichend ist.

Für die Mo K-Strahlung kann die Absorption nur dann vollkommen vernachlässigt werden, wenn als Präparate Nadeln mit einem Durchmesser von weniger als 0,1 mm zur Verfügung stehen. Bei Verwendung

³ W. COCHRAN, The Fourier method of crystal-structure analysis. Acta Crystallogr. 1 (1948) 138–142.

von Cu K-Strahlung geht die Absorption erst bei noch kleineren Durchmessern nicht mehr in die Messung ein. Es war aber leider nicht möglich, so dünne Nadeln herzustellen, jedoch wurde die Formgebung der Kristalle so einfach gehalten, daß der Einfluß berechnet werden konnte. Die Kristallpräparate wurden nach den Hauptachsen ausgerichtet, um

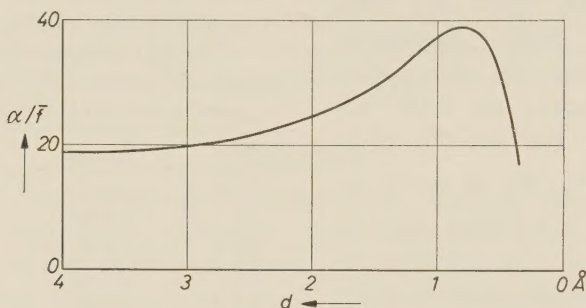


Abb. 1. Gewichtsfaktor $\frac{\alpha}{\bar{f}}$ (d) für TiO_2 . $\alpha = e^{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} = e^{-0,96\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$. Die Bestimmung von B siehe S. 410.

mit Hilfe experimentell bestimmter Strukturfaktoren F_o für die Prismenflächen $(hk0)$, $(h0l)$ und $(0kl)$ die zweidimensionalen Elektronendichteverteilungen $\varrho(x, y)$, $\varrho(x, z)$ und $\varrho(y, z)$ berechnen zu können.

Intensitätsmessung

Aus der anfangs erwähnten Brookitplatte wurden an einer Fräsmaschine drei zylindrische Kriställchen parallel zu den Achsenrichtungen geschliffen. Um eine eventuelle Sekundärextinktion der starken Intensitäten abschätzen zu können, wurde zusätzlich ein Pulverstäbchen

Tabelle 2. Maße für die Brookitpräparate

Probenbezeichnung	Durchmesser mm	Länge mm
„100“	0,33	0,8
„010“	0,43	1,2
„001“	0,47	1,6
„Pulver“	0,27	Volumenanteil der Festsubstanz: ca. 65% ⁴

angefertigt. Die Maße der vier Präparate sind in Tab. 2 angegeben. Die zylindrische Form wurde deshalb gewählt, weil sich hier die starke Absorption der Proben am einfachsten berücksichtigen ließ.

Mit monochromatisierter Cu K-Strahlung wurde

⁴ A. VON MOOS und F. DE QUERVAIN, Technische Gesteinskunde. Verlag Birkhäuser, Basel 1948.

von jedem Kristall eine Reihe von Drehkristallaufnahmen mit den Belichtungszeiten von 3, 6, 12 und 24 Stunden hergestellt, während mit gefilterter MoK -Strahlung Weissenberg-Serien mit fünf verschiedenen Zeiten von 6 bis 96 Stunden aufgenommen wurden. Hinzu kommen zwei Pulveraufnahmen, 48 und 96 Stunden lang mit monochromatisierter CuK -Strahlung belichtet.

Die Verwendung der beiden Strahlungsarten ließ keine Umweganregung der Interferenzen (bis zu $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$) erkennen. Während der Belichtung wurden die Röntgenfilme mit schwarzem Papier bzw. einer 0,01 mm starken Aluminiumfolie überdeckt. Dadurch wurde der weiche Anteil der vom Brookit ausgesandten Fluoreszenzstrahlung absorbiert und der Untergrund etwas geschwächt. Jede Serie wurde einschließlich einer Schwärzungs-Zeit-Skala gemeinsam in einem Tank entwickelt.

Zur Photometrierung diente ein einfaches Zeiss-Photometer. Die Reflexe wiesen verschiedene Intensitätsverteilungen in der Breite auf, was einmal durch die Stäbchenabsorption und zum anderen durch die $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Aufspaltung bedingt war. Der Photometerspalt wurde deshalb relativ schmal eingestellt und senkrecht dazu der Reflexlänge angepaßt. In der Breitenrichtung konnte so eine Schwärzungsverteilung ausgemessen werden. Danach wurde die Energieverteilung in willkürlichen Einheiten aufgezeichnet und ausplanimetriert. Für jeden Reflex ergab das mehrere Intensitätszahlen, entsprechend den verschiedenen Belichtungszeiten.

Bestätigung der Raumgruppe D_{2h}^{15}

Tab. 3, in der die Mittelwerte dieser Zahlen für die Weissenberg-Serien der Zonen $[100]$ und $[001]$ registriert sind, zeigt, daß die Intensitäten für $(h k 0)$ und $(h \bar{k} 0)$, $(h 0 l)$ und $(h 0 \bar{l})$ bzw. $(0 k l)$ und $(0 \bar{k} l)$ praktisch gleich sind. Dies ist ein empfindliches Kriterium dafür, daß die Basisflächen Symmetrieebenen sind. Die Laueklasse D_{2h} kann somit als gesichert angesehen werden.

Die Raumgruppe D_{2h}^{15} wird bestätigt, da auf keiner Aufnahme ein Reflex zu sehen ist, der in seiner Indizierung dem zugehörigen Auslöschungsgesetz widerspricht.

In Tab. 3 sind die Intensitäten der Weissenberg-Serie $[010]$ nicht aufgeführt. Infolge eines Sprunges im Präparat hatten deren Reflexe etwas unterschiedliche Längen und konnten deshalb nicht genau genug photometriert werden. Bei der Mittelbildung der Intensitätszahlen aller $(h0l)$ mit gleichem d -Wert wurde dieser Fehler berücksichtigt.

Umrechnung der Intensitäten auf relative Struktur- faktoren

Die Berechnung der temperaturabhängigen Strukturfaktoren $\{\alpha F_o\}$ wurde mit Hilfe des Polarisations- und Lorenzfaktors sowie unter Beachtung der Stäbchenabsorption durchgeführt⁵. Entsprechend den Intensitäten hatten die $\{\alpha F_o\}$ einer jeden Serie willkürliche Einheiten,

Tabelle 3a. *Mittelwerte und mittlere Fehler der Intensitätszahlen von Weissenberg-Reflexen der Zone [100] (0. Schichtlinie)*

			Intensität von	
0	k	l	OkI oder OkI	OkI oder OkI
0	0	2	6,8	6,8
0	2	1	203,6 ± 6	211,7 ± 9
0	2	3	137,4 ± 4	134,2 ± 7
0	2	4	12,0 ± 0,7	13,0 ± 0,5
0	2	5	21,5 ± 1,5	22,3 ± 0,5
0	2	9	21,9 ± 2	22,8 ± 1
0	2	13	9,3	8,5
0	4	1	87,0 ± 3	87,6 ± 3
0	4	3	14,1	14,8
0	4	4	27,4 ± 2	26,3 ± 1
0	4	5	16,3 ± 1	16,3 ± 1
0	4	6	7,4 ± 1,2	7,9 ± 0,1
0	4	9	5,1	3,3
0	6	3	8,5 ± 1	9,2 ± 0,2
0	6	4	18,9 ± 1,5	15,7 ± 1,5
0	6	8	8,6	7,1 ± 1
0	6	9	3,6	4,6
0	8	1	22,5 ± 2	22,1 ± 0,1
0	8	3	5,8	5,3
0	8	5	10,5	11,0
0	8	9	5,7	6,0
0	10	4	6,8	7,0
0	10	8	7,3	7,0
0	10	10	9,0	7,8
0	12	1	4,7	5,7

Tabelle 3b. *Mittelwerte und mittlere Fehler der Intensitätszahlen von Weissenberg-Reflexen der Zone [001] (0. Schichtlinie)*

			Intensität von	
h	k	0	hko oder hko	hko oder hko
2	2	0	15,2	11,1 ± 1,8
2	3	0	132,0 ± 7,2	132,6 ± 3,5
2	6	0	2,9 ± 0,2	2,6 ± 0,2
2	7	0	14,9 ± 0,8	15,7 ± 0,9
2	9	0	2,7 ± 0,1	3,3 ± 0,4
2	13	0	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2
4	1	0	3,7 ± 0,4	4,2
4	2	0	27,3 ± 1,8	28,9 ± 1,2
4	3	0	4,0 ± 0,3	5,0 ± 0,5
4	4	0	7,7 ± 0,6	8,0 ± 0,5
4	6	0	19,3 ± 1,2	19,2 ± 0,7
4	10	0	4,4 ± 0,7	4,6 ± 0,3
6	1	0	16,4 ± 0,9	16,8 ± 1,3
6	3	0	34,7 ± 2,9	36,4 ± 1,5
6	4	0	0,8	0,4
6	5	0	1,7	1,2
6	7	0	7,2 ± 0,3	6,9 ± 0,5
6	9	0	2,6 ± 0,2	2,5 ± 0,1
6	13	0	2,9 ± 0,3	2,5 ± 0,3
8	2	0	4,4 ± 0,8	4,3 ± 0,2
8	4	0	22,6 ± 1,6	21,7 ± 1
8	6	0	7,2 ± 0,5	7,0 ± 1
8	8	0	0,7	0,9
8	10	0	3,0	2,3
10	1	0	17,1 ± 2,2	18,7 ± 1,9
10	3	0	28,4 ± 1,7	27,2 ± 0,9
10	6	0	1,1	0,7
10	7	0	7,5 ± 0,3	7,8 ± 0,6
10	9	0	1,2	0,9
10	13	0	1,9	1,9
12	2	0	2,4 ± 0,4	2,4 ± 0,2
12	3	0	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,3
12	4	0	2,2	2,8 ± 0,4
12	6	0	5,7 ± 0,2	6,3 ± 0,5
12	7	0	1,0	1,2
12	10	0	3,4 ± 0,6	3,0 ± 0,1
14	3	0	3,2 ± 0,4	3,4 ± 0,6
14	7	0	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,4
14	9	0	1,8 ± 0,5	1,7
16	4	0	2,0	2,0
16	6	0	1,4	1,2
16	10	0	1,1	1,3
18	1	0	2,5 ± 0,3	2,4 ± 0,1
18	3	0	3,5 ± 0,4	4,4 ± 0,4
18	7	0	2,6 ± 0,7	2,2 ± 0,3
20	4	0	1,6	1,1
20	6	0	2,7 ± 0,3	2,5 ± 0,4
22	7	0	2,2	2,2

worauf die geschweiften Klammern hinweisen sollen.

Die tabellierten Polarisationsfaktoren konnten für die monochromatisierte Cu-Strahlung nicht verwendet werden. Bei der dynamischen Reflexion am Quarzmonochromator findet nämlich eine Vorpolarisation des Primärstrahles statt (Abb. 2). Zerlegt man das von der Cu-Röhre

⁵ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Gebrüder Bornträger, Berlin 1935.

ausgesandte Röntgenlicht in zwei senkrecht zueinander schwingende Teile I_1 und I_2 , so wird I_1 um den Faktor $\cos 2\gamma$ verkürzt, während I_2 den Monochromator ungeschwächt verläßt. Am Brookitstäbchen dagegen wird die erste Komponente unverändert gestreut und die zweite (nach der kinematischen Theorie) im Verhältnis $\cos^2 2\theta$ verkleinert. Der Polarisationsfaktor kann somit durch die Formel

$$P(\theta) = \frac{\cos 2\gamma + \cos^2 2\theta}{\cos 2\gamma} = \frac{0,892 + \cos^2 2\theta}{0,892}$$

beschrieben werden.

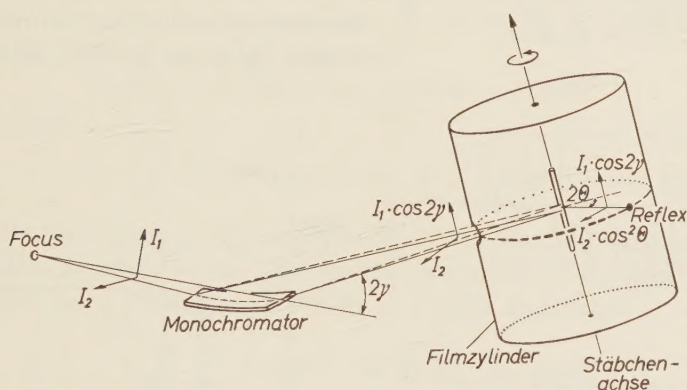
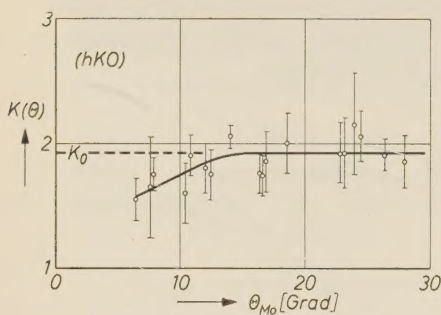


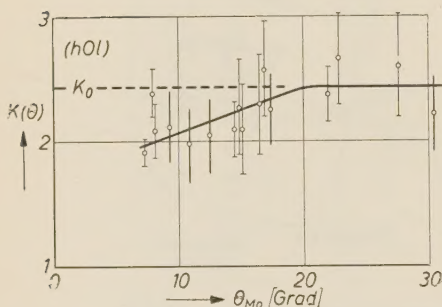
Abb. 2. Zur Polarisation der monochromatisierten CuK-Strahlung.

Im Anschluß an die Umrechnung der gemessenen Intensitäten stellte sich heraus, daß die aus den Molybdänaufnahmen gewonnenen Strukturfaktoren $\{\alpha F_o\}_{\text{Mo}}$ sich von den $\{\alpha F_o\}_{\text{Cu}}$ in ihrem Gang merklich unterscheiden. In Abb. 3 sind die Quotienten $\frac{\{\alpha F_o\}_{\text{Cu}}}{\{\alpha F_o\}_{\text{Mo}}}$ dargestellt. (Die senkrechten Striche geben die Summe der mittleren Fehler beider $\{\alpha F_o\}$ an.) Man sieht deutlich, daß die Meßpunkte um eine zunächst steigende Kurve $K(\theta)$ schwanken, die erst ab $\theta_{\text{Mo}} \approx 20^\circ$ in eine Gerade K_o einmündet. Für das Abweichen von der Horizontalen K_o ist in erster Linie die Bremsstrahlung bei den Weissenberg-Serien verantwortlich. Diese bildete einen zu großen Anteil der Gesamtstrahlung, da an die Mo-Röhre nur die doppelte Anregungsspannung angelegt werden konnte. Im vorderen Glanzwinkelbereich bis zu $\theta_{\text{Mo}} = 20^\circ$ machte sich das störend bemerkbar; denn die einzelnen Reflexe wurden

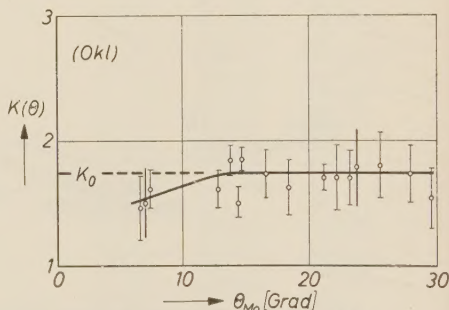
um so mehr von einem Teil ihrer eigenen Bremsstrahlung überdeckt, je kleiner das zugehörige θ_{Mo} war. Daraus erklärt sich die Form der oben erwähnten Kurven K : Die $\{\alpha F_o\}_{Mo}$ mit kleinem Glanzwinkel



3a



3b



3c

Abb. 3. $K(\theta) = \frac{\{\alpha F_o\}_{Cu}}{\{\alpha F_o\}_{Mo}}$ für die Reflexe $(hk0)$, $(h0l)$ und $(0kl)$.

nicht mit herangezogen. Nur die Strukturfaktoren für (210) und (020) konnten mit einiger Sicherheit bestimmt werden. Ihr Verhältnis ließ keine starke Sekundärextinktion vermuten.

Berechnung der Elektronendichten $\varrho(x, y)$, $\varrho(x, z)$ und $\varrho(y, z)$

Am Beispiel der Projektion parallel $[001]$ wird zunächst die Vereinfachung des allgemeinen Ausdrucks für die zweidimensionale Elektronendichte $\varrho(x, y)$ näher erläutert⁶. Hierbei bedeuten x, y

⁶ Eine ähnliche Umformung für die Raumgruppe D_2^4 siehe W. NOWACKI, *Fouriersynthese von Kristallen*. Verlag Birkhäuser, Basel 1952.

und z die laufenden Koordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten a , b und c . $S(h, k, l)$ ist der geometrische Strukturfaktor, n und m sind ganze Zahlen.

$$\begin{aligned}\varrho(x, y) &= \frac{1}{ab} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hk0) \cdot \cos 2\pi(hx + ky) \\ &= \frac{1}{ab} \cdot [F(000) + \varrho_1 + \varrho_2] \\ \varrho_1 &= \sum_h F(h00) \cdot \cos 2\pi hx + \sum_k F(0k0) \cdot \cos 2\pi ky \\ \varrho_2 &= \sum_h \sum_k F(hk0) \cdot (\cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky - \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky); \end{aligned}$$

h und k sind in ϱ_1 und ϱ_2 von $-\infty$ bis -1 und von 1 bis ∞ zu nehmen.

Für die Raumgruppe D_{2h}^{15} gilt nach⁵:

$$S(h00) = S(\bar{h}00) \quad \text{und} \quad S(0k0) = S(0\bar{k}0).$$

Daraus folgt:

$$\varrho_1 = 2 \cdot \left(\sum_{h=1}^{\infty} F(h00) \cdot \cos 2\pi hx + \sum_{k=1}^{\infty} F(0k0) \cdot \cos 2\pi ky \right).$$

In der Raumgruppe D_{2h}^{15} sind von den $(hk0)$ -Maxima diejenigen mit ungeradem h ausgelöscht. Für die Maxima mit $h = 2n$ und $k = 2m$ gilt $S(hk0) = -S(h\bar{k}0) = -S(\bar{h}k0) = S(\bar{h}\bar{k}0)$ und daher

$$\varrho_2 = 4 \sum_{h=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} F(hk0) \cdot \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky$$

und für die Maxima $(hk0)$ mit $h = 2n$, $k = 2m + 1$: $S(hk0) = S(h\bar{k}0) = S(\bar{h}k0) = S(\bar{h}\bar{k}0)$ und folglich

$$\varrho_2 = -4 \sum_{h=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} F(hk0) \cdot \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky.$$

Es erübrigt sich, $\varrho(x, z)$ und $\varrho(y, z)$ explizit hinzuschreiben, da sie in gleicher Weise zu behandeln sind.

Die Anwendung dieser Formeln zur Parameterbestimmung erfolgte schrittweise:

Als Fourierkoeffizienten dienten die gemessenen Struktur faktoren $\{\alpha F_o\}$. Ihre Vorzeichen wurden in erster Näherung mit Hilfe der bisher bekannten Parameter „P“ (PAULING und STURDIVANT¹) ermittelt und die Elektronendichteverteilung ϱ_{1N} für alle drei Projektionsrichtungen berechnet. Die daraus gewonnenen Atomkoordinaten „1 N“ ergaben eine Umkehrung einiger Vorzeichen und erforderten eine Elektronendichtebestimmung in zweiter Näherung für $\varrho(x, y)$ und $\varrho(x, z)$. Danach änderte sich kein Vorzeichen mehr.

Die Atomkoordinaten „2N“ erfüllen nach COCHRAN³ die Bedingung

$$\sum_{\infty} \frac{\alpha}{f} (F_o - F_c)^2 = \text{Minimum.} \quad (1)$$

Um der schon oben zitierten Beziehung

$$\sum_v \frac{\alpha}{f} (F_o - F_c)^2 = \text{Minimum} \quad (2)$$

zu genügen, wurde zusätzlich die von COCHRAN begründete Abbruchkorrektur nach BOOTH für $\varrho(x, y)$ und $\varrho(x, z)$ vorgenommen³.

Die Berechnung der F_c wurde mit einem mechanischen Rechenautomaten durchgeführt. Die Atomformfaktoren $f_{O^{2-}}$ und $f_{Ti^{4+}}$ wurden den Internationalen Tabellen⁵ entnommen, während für höhere $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (oberhalb $1,1 \text{ \AA}^{-1}$) die Angaben für das Streuvermögen von O und Ti nach VIERVOLL und ÖGRIM⁷ bzw. nach QURASHI⁸ herangezogen wurden.

Fouriersynthetisatoren (System Hoppe und Pannke) ermöglichten eine einfache und schnelle Berechnung der Elektronendichten. Bei der Bestimmung von ϱ_{2N} wurden die absoluten Strukturfaktoren αF_o verwendet, die aus den $\{\alpha F_o\}$ durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor κ hervorgingen.

κ ergab sich aus den Verhältnis

$$\frac{F_c(\theta)}{\{\alpha(\theta) \cdot F_o(\theta)\}} = \kappa \cdot \frac{F_c(\theta)}{\alpha(\theta) \cdot F_o(\theta)} \approx \frac{\kappa}{\alpha(\theta)} = \kappa \cdot e^{+B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} = \kappa \cdot 10^{+4 \cdot 2,3026 \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^2}$$

für $\theta = 0^\circ$. Abb. 4 zeigt die linearen Funktionen $(\lg \kappa) + \frac{B}{4 \cdot 2,3026} \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^2$ für die Projektionsrichtungen [100], [010] und [001]. Die durchschnittliche Steigung dieser drei Geraden ist dem mittleren Temperaturkoeffizienten $\bar{B}$ proportional ($\bar{B} = 0,86 \text{ \AA}^2$).

Die Atomkoordinaten und die Abschätzung ihrer Fehler

Bei der Projektion des gesamten Elektroneninhaltes der Elementarzelle auf eine Ebene kann es vorkommen, daß sich Elektronenbereiche verschiedener Atome mehr oder minder überdecken. Da jedoch jeder

⁷ H. VIERVOLL and O. ÖGRIM, An extended table of atomic scattering factors. Acta Crystallogr. 2 (1949) 277–279.

⁸ M. M. QURASHI, On the completion and extension of the table of atomic scattering factors published by VIERVOLL and ÖGRIM. Acta Crystallogr. 7 (1954) 310–312.

Parameter aus zwei Elektronendichteverteilungen (in senkrecht zueinander stehenden Ebenen) bestimmt wird, ist es wegen der verhältnismäßig großen Atomabstände ausgeschlossen, daß eine Überlappung

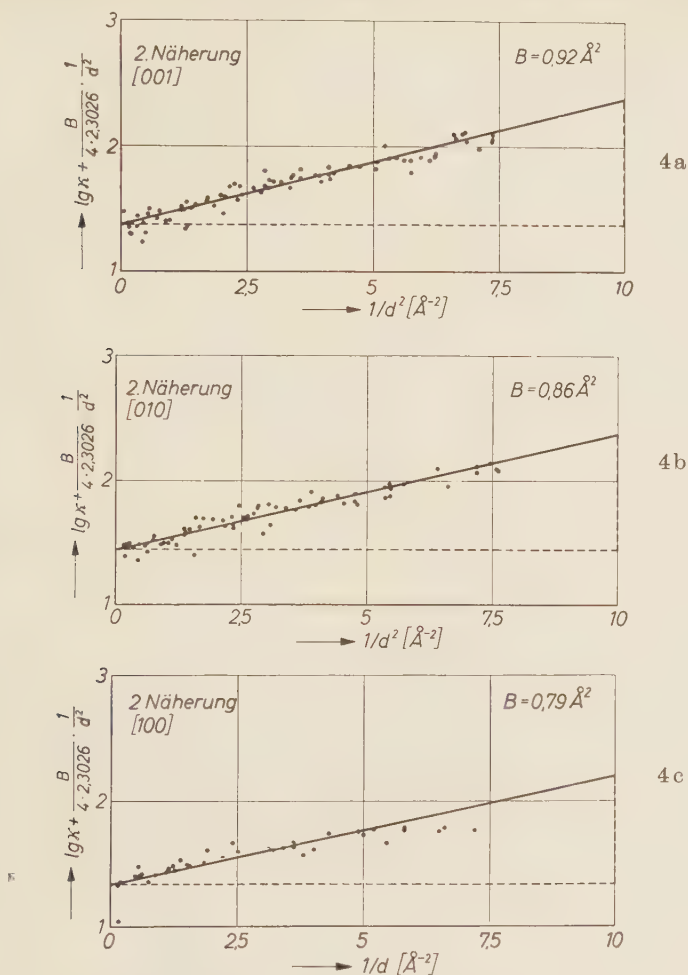


Abb. 4. Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors κ und des Temperaturfaktors B : $\lg \kappa + \frac{B}{4 \cdot 2.3026} \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^2$ für die Projektionsrichtungen [100]⁹, [010] und [001].

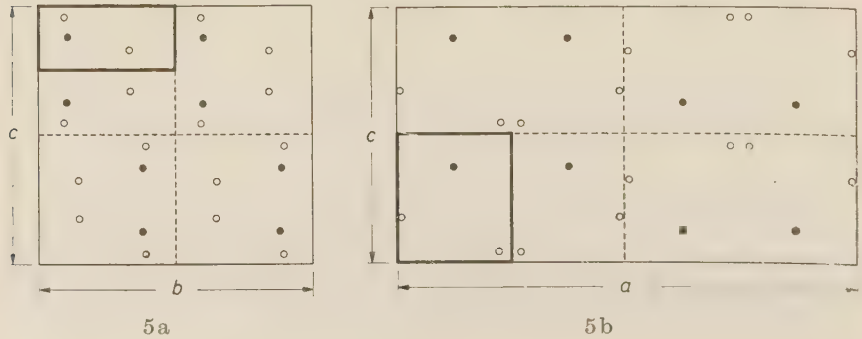
⁹ Hier weichen die Punkte für kleinere d -Werte etwas mehr von der eingezeichneten Geraden ab. Wahrscheinlich sind dafür die relativ großen Meßfehler der entsprechenden F_o verantwortlich; denn deren Weissenberg-Reflexe zeigen infolge der Kleinheit der Probe „100“ nur eine geringe Schwärzung, trotz der langen Belichtungszeit von 96 Stunden.

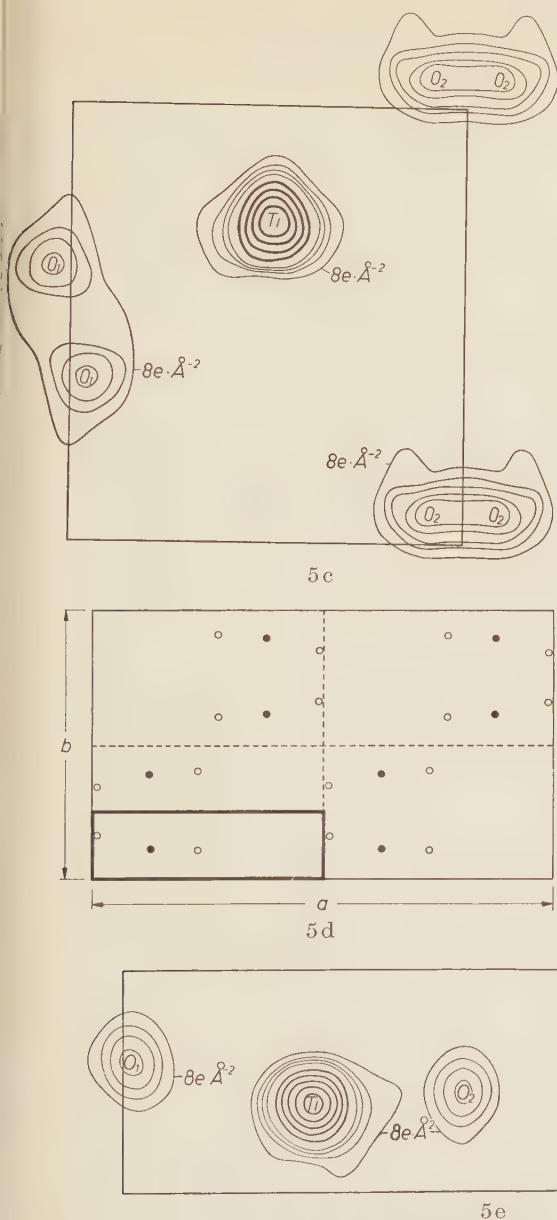
in beiden Fällen von erheblichem Ausmaß ist. Die x -Koordinate von O_2 in der Projektion $\varrho(x, z)$ sowie die z -Koordinate von O_2 in der Projektion $\varrho(y, z)$ wurden infolge einer solchen Überlappung verfälscht (vgl. Abb.5). Deshalb wurden diese Parameter in Tab.4 nicht aufgeführt.

Tabelle 4. Die Atomkoordinaten „P“, „1N“ und „2N“
(Die endgültigen Parameter sind fett gedruckt)

		O ₁	O ₂	Ti	
„P“		0,010	0,230	0,127	
„1N“	$\varrho(x, z)$	0,008	0,227 0,227	0,129	x-Ko- ordinate
	$\varrho(x, y)$	0,004		0,127	
„2N“	$\varrho(x, z)$	0,011	0,229 0,229	0,128	0,128
	$\varrho(x, y)$	0,005		0,127	
„P“		0,155	0,105	0,113	
„1N“	$\varrho(y, z)$	0,149	0,108 } 0,105	0,098	y-Ko- ordinate
	$\varrho(x, y)$	0,147		0,104	
„2N“	$\varrho(y, z)$	0,149	0,108 } 0,110	0,098	0,098
	$\varrho(x, y)$	0,146		0,098	
„P“		0,180	− 0,465	− 0,127	
„1N“	$\varrho(y, z)$	0,184	− 0,470 − 0,470	− 0,137	z-Ko- ordinate
	$\varrho(x, z)$	0,178		− 0,135	
„2N“	$\varrho(y, z)$	0,184	− 0,470 − 0,470	− 0,137	− 0,137
	$\varrho(x, z)$	0,180		− 0,137	

Als Schwankungsbereich der Atomkoordinaten wird die größte vorkommende Differenz zwischen einem endgültigen Parameter „2N“ und den zugehörigen Einzelwerten von „2N“ angenommen. Diese maximale Abweichung beträgt für den Sauerstoff 3⁰/₁₀₀ der Gitterkonstanten und für das schwere Titan 1⁰/₁₀₀. Andererseits bleibt die Parameterverschiebung durch die Abbruchkorrektur so klein und liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, so daß diese Verschiebung vernachlässigt werden kann. Die aus der zweiten Näherung gewonnenen





endgültigen Koordinaten genügen daher der Minimumsbedingung (1) und (2) in etwa gleicher Weise.

Gegenüber den bisher bekannten Werten „P“ zeigen die Parameter „2 N“ über die Fehlergrenzen hinausgehende Veränderungen, die bei der y - und z -Koordinate des Titans besonders auffallend sind. Ein Kriterium für die Zuverlässigkeit dieser Änderungen ist die Minimumsbedingung (2):

$$\sum_v \frac{\alpha}{f} [F_o - F_c(., P'')]^2$$

$$> \sum_v \frac{\alpha}{f} [F_o - F_c(., 2 N'')]^2;$$

$F_c(., P'')$ = mit den Parametern „P“, $F_c(., 2 N'')$ = mit den Parametern „2 N“ berechnete Struktur-faktoren.

Abb. 5. Die Atomlagen innerhalb der Elementarzelle. Projektionen auf (100), (010) und (001). In zwei Fällen sind die Elektronendichteverteilungen für ein Achtel der Zelle gesondert abgebildet. Die Höhenschichtlinien sind bis zu $20 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ im Abstand von $4 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ dünn ausgezogen. Von $32 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ an sind Linien alle $12 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ verstärkt gezeichnet. ● Titan, ○ Sauerstoff.

Daß diese Ungleichung tatsächlich erfüllt ist, bestätigt Tab. 5, in der die Beträge der Summen zusammengestellt sind.

Tabelle 5

	$\sum_v \frac{\alpha}{f} [F_o - F_c(,P'')]^2$	$\sum_v \frac{\alpha}{f} [F_o - F_c(,2N'')]^2$
0 k l	$417 \cdot 10^3$	$53 \cdot 10^3$
h 0 l	$300 \cdot 10^3$	$40 \cdot 10^3$
h k 0	$645 \cdot 10^3$	$47 \cdot 10^3$
	$1362 \cdot 10^3$	$140 \cdot 10^3$

Die $F_c(,P'')$, $F_c(,2N'')$ und F_o sind in Tab. 6 einzeln aufgeführt. Es zeigt sich auch hier, daß die Übereinstimmung gemessener und berechneter Strukturfaktoren für „2 N“ besser ist als für „P“.

Die Abstände der Atome

Fehlerbetrachtung

Um aus den Parametern „2 N“ Schlüsse auf die Struktur und die Bindungsverhältnisse ziehen zu können, ist die Berechnung der Atomabstände notwendig. Zunächst werden die Fehler der Atomabstände abgeschätzt.

Die absoluten Parameterfehler betragen für das Titan

0,010 Å in Richtung [100]

0,005 Å in Richtung [010] bzw. [001]

und für den Sauerstoff

0,030 Å in Richtung [100]

0,015 Å in Richtung [010] bzw. [001].

Daraus folgen die Höchstwerte der Abstandsfehler:

Ti—Ti = 0,03 Å

Ti—O = 0,05 Å

O—O = 0,08 Å.

Die mit den endgültigen Parametern „2 N“ berechneten Atomabstände sind Tab. 7 und 8 zu entnehmen. Die Fehler der Projektionen

Tabelle 6. Berechnete und gemessene Strukturfaktoren*

h k l	$F_c(h, k, l)$	$F_c(2N^*)$	F_o	h k l	$F_c(h, k, l)$	$F_c(2N^*)$	F_o	h k l	$F_c(h, k, l)$	$F_c(2N^*)$	F_o
0 0 2	9	- 4	- 9	4 0 0	- 35	- 35	- 42	14 0 6	7	13	
0 0 4	- 71	- 66	- 63	4 0 2	8	20	21	14 0 8	1	1	
0 0 6	22	47	40	4 0 4	80	79	80	14 0 10	- 0	- 4	
0 0 8	40	33	27	4 0 6	11	- 8	- 13	15 0 2	- 38	- 34	- 28
0 0 10	- 9	- 33	- 45	4 0 8	- 65	- 55	- 54	15 0 4	8	12	
0 0 12	- 42	- 25	- 38	4 0 10	3	30	32	15 0 6	18	14	
0 2 0	12	35	36	4 0 12	35	24	24	15 0 8	- 8	- 17	
0 2 1	54	53	53	4 0 14	- 21	- 42	- 52	15 0 10	- 15	- 11	
0 2 3	80	64	69	5 0 2	- 83	- 80	- 81	16 0 0	51	51	44
0 2 4	- 7	- 20	- 23	5 0 4	- 3	10	11	16 0 2	- 10	- 17	
0 2 5	- 26	- 34	- 35	5 0 6	32	30	28	16 0 4	- 50	- 49	- 44
0 2 9	56	64	67	5 0 8	- 15	- 32	- 29	16 0 6	7	22	
0 2 13	- 33	- 35	- 55	5 0 10	- 37	- 31	- 30	16 0 8	34	25	
0 4 0	- 119	- 108	- 88	5 0 12	- 2	14	16 0 10	- 1	- 19		
0 4 1	34	52	50	6 0 0	12	15	21	17 0 2	35	37	37
0 4 3	17	25	25	6 0 2	- 29	- 31	- 33	17 0 4	12	1	
0 4 4	56	41	40	6 0 4	- 16	- 18	- 20	17 0 6	- 34	- 31	- 37
0 4 5	- 13	- 36	- 36	6 0 6	9	10	10	17 0 8	5	21	
0 4 6	- 15	- 35	- 28	6 0 8	- 5	- 7	- 7	17 0 10	39	33	38
0 4 9	11	29	32	6 0 10	7	3	3	18 0 0	1	1	
0 6 0	- 25	- 51	- 48	6 0 12	8	7	7	18 0 2	4	4	
0 6 1	- 38	- 19	- 19	7 0 2	- 50	- 47	- 46	18 0 4	13	15	
0 6 3	- 45	- 26	- 26	7 0 4	16	24	29	18 0 6	5	4	
0 6 4	18	41	41	7 0 6	42	38	33	18 0 8	- 13	- 13	
0 6 8	- 28	- 41	- 44	7 0 8	2	- 11	- 11	19 0 2	12	10	
0 6 9	- 41	- 36	- 36	7 0 10	- 18	- 11	- 11	19 0 4	2	- 3	
0 6 10	9	27	32	7 0 12	3	19	19	19 0 6	- 31	- 27	
0 8 1	- 36	- 53	- 53	8 0 0	102	102	94	19 0 8	- 8	- 1	
0 8 3	- 24	- 30	- 28	8 0 2	- 3	- 12	- 13	20 0 0	- 45	- 43	- 42
0 8 5	19	45	46	8 0 4	- 60	- 57	- 57	20 0 2	- 8	- 6	
0 8 9	- 19	- 39	- 44	8 0 6	16	37	34	20 0 4	32	29	29
0 10 0	33	45	50	8 0 8	38	32	29	20 0 6	- 2	- 14	
0 10 4	- 22	- 35	- 44	8 0 10	- 6	- 27	- 30	20 0 8	- 33	- 31	- 33
0 10 8	32	39	49	8 0 12	- 36	- 22	- 22	21 0 2	- 38	- 38	- 48
0 10 10	- 10	- 27	- 50	9 0 2	42	45	48	21 0 4	17	24	
0 12 1	32	38	42	9 0 4	0	- 12	- 12	21 0 6	34	32	42
0 12 5	- 18	- 30	- 37	9 0 6	- 51	- 47	- 49	22 0 0	21	26	26
0 14 0	- 35	- 25	- 36	9 0 8	- 3	15	15	22 0 2	7	4	
h 0 l				9 0 10	34	25	29	22 0 4	- 5	- 6	
				9 0 12	- 10	- 28	- 25	22 0 6	4	12	
0 0 2	9	- 4	- 10	10 0 0	- 0	- 1	- 1	23 0 2	- 28	- 24	
0 0 4	- 71	- 65	- 69	10 0 2	- 12	- 11	- 11	23 0 4	3	6	
0 0 6	22	46	43	10 0 4	3	4	4	24 0 0	25	26	
0 0 8	40	35	27	10 0 6	7	4	4	24 0 2	- 9	- 15	
0 0 10	- 9	- 30	- 32	10 0 8	- 14	- 15	- 15	24 0 4	- 37	- 36	- 35
0 0 12	- 42	- 26	- 31	10 0 10	5	8	8	25 0 2	26	26	32
0 0 14	- 11	12		10 0 12	11	9		h k 0			
1 0 2	62	64	62	11 0 2	31	30	23				
1 0 4	- 18	- 30	- 37	11 0 4	8	- 1	- 1	0 2 0	12	35	36
1 0 6	- 60	- 55	- 56	11 0 6	- 33	- 28	- 24	0 4 0	- 119	- 110	- 101
1 0 8	- 8	9		11 0 8	2	14		0 6 0	- 25	- 52	- 50
1 0 10	25	15		11 0 10	31	23		0 8 0	54	29	23
1 0 12	- 9	- 29	- 28	11 0 12	- 7	- 18		0 10 0	33	46	41
1 0 14	- 24	- 17		12 0 0	- 48	- 47	- 38	0 12 0	- 20	13	
2 0 0	- 2	- 2		12 0 2	- 4	2		0 14 0	- 35	- 25	- 20
2 0 2	- 61	- 61	- 59	12 0 4	53	50	46	2 0 0	- 2	- 2	
2 0 4	- 15	- 17	- 11	12 0 6	4	- 12	- 15	2 1 0	- 98	- 88	- 72
2 0 6	9	6		12 0 8	- 51	- 45	- 43	2 2 0	- 26	- 19	- 21
2 0 8	- 10	- 14		12 0 10	7	29	29	2 3 0	- 89	- 100	- 92
2 0 10	10	8		12 0 12	36	25		2 4 0	5	3	
2 0 12	14	12		13 0 2	- 53	- 52	- 53	2 5 0	31	0	
2 0 14	- 0	- 2		13 0 4	11	21	20	2 6 0	25	20	21
3 0 2	80	77	74	13 0 6	36	35	33	2 7 0	60	59	55
3 0 4	16	1		13 0 8	- 6	- 21	- 20	2 8 0	- 7	- 3	
3 0 6	- 30	- 27	- 25	13 0 10	- 23	- 17		2 9 0	- 5	33	33
3 0 8	14	30	29	13 0 12	- 1	17		2 10 0	- 22	- 21	- 18
3 0 10	41	34	27	14 0 0	20	24	27	2 11 0	- 45	- 24	- 21
3 0 12	- 1	- 14		14 0 2	- 3	- 5		2 12 0	8	4	
3 0 14	- 21	- 8		14 0 4	- 9	- 10	- 15	2 13 0	- 9	- 37	- 38

* Wegen der etwas größeren Abweichungen der F_o von den F_c („2N“) bei den Reflexen (0kl) siehe⁹.

Tabelle 6 (Fortsetzung)

x	y	z	r_1 (°)	r_2 (°)	r_3	h	k	l	r_1 (°)	r_2 (°)	r_3	h	k	l	r_1 (°)	r_2 (°)	r_3
2	14	0	14	14	15	8	14	0	-29	-20	-21	16	2	0	4	13	
4	10	0	-78	-55	-43	12	3	0	-0	-1		16	3	0	-1	-6	
4	10	0	7	12	13	12	1	0	-59	-53	-52	16	4	0	-44	-38	-30
4	10	0	-14	-35	-35	12	2	0	-7	-7	-10	16	5	0	11	4	
4	10	0	14	14	15	10	3	0	-66	-75	-69	16	6	0	-11	-28	-26
4	4	0	42	26	27	10	4	0	3	1		16	7	0	-6	-0	
4	5	0	1	1		10	5	0	32	8		16	8	0	30	9	
4	10	0	31	56	57	10	6	0	15	17	16	16	9	0	-9	-0	
4	10	0	-11	-12		10	7	0	57	58	52	16	10	0	16	25	26
4	8	0	-38	1		10	8	0	-6	1		16	11	0	7	7	
4	5	0	-3	-4		10	9	0	-5	25	23	18	0	0	1	1	
4	10	0	-33	-50	-45	10	10	0	-15	-18	-16	18	1	0	-42	-37	-35
4	11	0	9	8		10	11	0	-41	-26	-18	18	2	0	-2	-5	
4	12	0	31	-21		10	12	0	8	-1		18	3	0	-46	-51	-52
4	13	0	4	5		10	13	0	-13	-34	-32	18	4	0	0	-3	
4	14	0	27	26	21	12	0	0	-48	-47	-41	18	5	0	27	9	
6	0	0	12	15	23	12	1	0	6	9		18	6	0	3	10	
6	1	0	58	33	36	12	2	0	-12	-22	-23	18	7	0	39	41	38
6	2	0	-11	-6	-5	12	3	0	17	19	23	18	8	0	-3	5	
6	3	0	50	58	58	12	4	0	45	33	26	18	9	0	-6	16	
6	4	0	-6	-8	-9	12	5	0	3	3		18	10	0	-3	-10	
6	5	0	-18	11	16	12	6	0	29	49	46	20	0	0	-45	-43	-40
6	6	0	17	10		12	7	0	-22	-20	-21	20	1	0	2	4	
6	7	0	-48	-44	-42	12	8	0	-36	-6		20	2	0	-9	-16	
6	8	0	-1	0		12	9	0	-7	-11		20	3	0	12	13	
6	9	0	5	-35	-32	12	10	0	-34	-47	-45	20	4	0	41	33	29
6	10	0	-15	-12		12	11	0	20	16		20	5	0	4	7	
6	11	0	40	16		12	12	0	26	-14		20	6	0	24	37	39
6	12	0	4	5		12	13	0	7	12		20	7	0	-18	-16	
6	13	0	2	35	42	14	0	0	20	24	25	20	8	0	-31	-11	
6	14	0	8	12		14	1	0	20	17	14	20	9	0	-6	-13	
8	0	0	102	102	95	14	2	0	-1	2		22	0	0	21	26	34
8	1	0	-3	-1		14	3	0	31	36	32	22	1	0	14	12	
8	2	0	7	20	23	14	4	0	-16	-19	-13	22	2	0	3	5	
8	3	0	5	2		14	5	0	-9	13		22	3	0	25	28	20
8	4	0	-78	-69	-61	14	6	0	1	-4		22	4	0	-18	-21	-23
8	5	0	7	1		14	7	0	-37	-31	-34	22	5	0	-4	10	
8	6	0	-19	-43	-39	14	8	0	8	8		22	6	0	-8	-11	
8	7	0	-8	-5		14	9	0	3	-31	-34	22	7	0	-32	-27	-28
8	8	0	46	22	18	14	10	0	0	3		24	0	0	25	26	21
8	9	0	-7	-0		14	11	0	34	12		24	1	0	-13	-14	
8	10	0	27	39	38	14	12	0	0	2		24	2	0	3	8	
8	11	0	8	8		16	0	0	51	51	45	24	3	0	-9	-15	-17
8	12	0	-19	14	16	16	1	0	-8	-7		24	4	0	-23	-19	-17
8	13	0	5	-1													

dieser Entfernungen auf die drei Achsenrichtungen sind bei den Ti—O- und O—O-Abständen nicht kleiner als 1,30% und bei den Ti—Ti-Abständen nicht kleiner als 0,50%. In allen Fällen kann daher der Fehler der Elementarkantenlängen (0,10%) vernachlässigt werden.

Diskussion der oktaedrischen Sauerstoffumgebung des Titans

Nach PAULING und STURDIVANT¹ liegt der Brookitstruktur ein (TiO₆)-Oktaeder zugrunde, das mit drei benachbarten Oktaedern gemeinsame Kanten besitzt. Diese sind gegenüber den nicht gemeinsamen Kanten verkürzt. Die Ti—O-Abstände des Koordinationspolyeders sollen praktisch konstant sein. Die Werte unter „2 N“ der Tab. 7

bestätigen die Verkürzung der gemeinsamen Kanten (siehe auch Abb. 6). Es fällt jedoch auf, daß das zentrale Ti_0 um $(0,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$ aus der Mitte gerückt ist, und zwar zum O_{IV} hin und weg vom O_{II} . Die

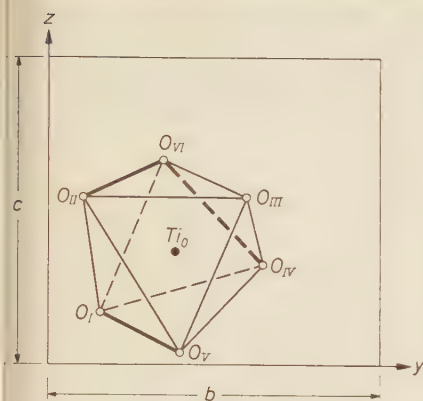


Abb. 6. TiO_6 -Oktaeder. Die gemeinsamen Kanten sind verstärkt eingezeichnet

Tabelle 7. Atomabstände für das TiO_6 -Oktaeder (Abb. 6). (Die Werte für die gemeinsamen Kanten sind fett gedruckt)

	Atomabstände in $\text{\AA}$, berechnet mit	
	„2N“	„P“
$Ti-O_I$	$2,00 \pm 0,05$	1,93
$Ti-O_{II}$	$2,03 \pm 0,05$	1,99
$Ti-O_{III}$	$1,94 \pm 0,05$	1,96
$Ti-O_{IV}$	$1,84 \pm 0,05$	1,95
$Ti-O_V$	$1,95 \pm 0,05$	1,98
$Ti-O_{VI}$	$1,99 \pm 0,05$	1,92
O_I-O_{II}	$2,71 \pm 0,08$	2,73
$O_{II}-O_{VI}$	$2,55 \pm 0,08$	2,52
$O_{VI}-O_{III}$	$2,90 \pm 0,08$	2,87
$O_{III}-O_{IV}$	$2,79 \pm 0,08$	2,82
$O_{IV}-O_V$	$2,98 \pm 0,08$	3,00
O_V-O_I	$2,55 \pm 0,08$	2,52
$O_{II}-O_{III}$	$2,75 \pm 0,08$	2,75
$O_{III}-O_V$	$2,86 \pm 0,08$	2,84
O_V-O_{II}	$2,99 \pm 0,08$	3,02
O_I-O_{VI}	$2,81 \pm 0,08$	2,77
$O_{VI}-O_{IV}$	$2,47 \pm 0,08$	2,51
$O_{IV}-O_I$	$2,82 \pm 0,08$	2,82

Koordinaten (Bruchteile der Gitterkonstanten):

	x	y	z
Ti_0	0,128	0,402	0,363
O_I	0,008	0,147	0,182
O_{II}	0,229	0,110	0,530
O_{III}	0,271	0,610	0,530
O_{IV}	-0,008	0,647	0,318
O_V	0,229	0,390	0,030
O_{VI}	0,008	0,353	0,682

Verschiebungsrichtung läßt sich nicht genauer angeben, da die Fehler der $Ti-O$ -Abstände verhältnismäßig groß sind. Beim Rutil und Anatas dagegen befindet sich das Ti , das hier ebenfalls in Sechser-Koordination vorkommt, infolge der Raumgruppensymmetrie in der Mitte des (TiO_6) -Oktaeders (Abb. 7).

Diskussion der $Ti-Ti$ -Abstände

Im Brookitgitter werden die Oktaeder durch je zwei von den drei gemeinsamen Kanten zu Ketten parallel der c -Achse verbunden, die an den restlichen gemeinsamen Kanten in Doppelnetzen parallel (100) zusammenhängen (Abb. 8). In der Elementarzelle liegen zwei solche

Doppelnetze (bestehend aus zwei Oktaederschichten) übereinander. Sie sind an einigen Oktaederecken miteinander verknüpft. Die Beträge der Ti—Ti-Abstände unter „2 N“ in Tab. 8 lassen erkennen, daß das Ti_0 von den beiden (innerhalb der Oktaederkette) benachbarten Ti_1 und Ti_2 um $(0,12 \pm 0,06)$ Å weiter entfernt ist als von dem dritten anliegenden Ti_3 , das sich in der zweiten Oktaederschicht des Doppelnetzes befindet. (Darauf weisen die Werte unter „P“ in Tab. 8 nicht

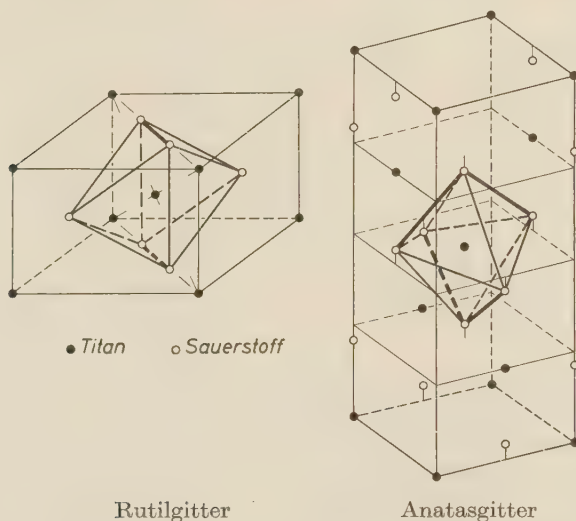


Abb. 7. Die gemeinsamen Kanten der Oktaeder sind verstärkt gezeichnet.
(Nach PAULING und STURDIVANT¹.)

eindeutig hin.) Längenunterschiede dieser Art liegen auch im Tellurit, der rhombischen Modifikation des TeO_2 , vor, dessen Struktur dem Brookitgitter analog ist¹⁰. Hier betragen die entsprechenden Te—Te-Abstände 3,70 und 3,40 Å. ITO und SAWADA bestimmten für den Tellurit

Tabelle 8. *Ti—Ti-Abstände* (siehe auch Abb. 8)

	Atomabstände, berechnet mit	
	„2 N“	„P“
$Ti_0-Ti_1 = Ti_0-Ti_2$	$(3,06 \pm 0,03)$ Å	2,97 Å
Ti_0-Ti_3	$(2,94 \pm 0,03)$ Å	2,94 Å
$Ti_0-Ti_4 = Ti_0-Ti_5$	$(3,78 \pm 0,03)$ Å	3,80 Å
$Ti_0-Ti_6 = Ti_0-Ti_7$	$(3,57 \pm 0,03)$ Å	3,64 Å
$Ti_0-Ti_8 = Ti_0-Ti_9$	$(3,53 \pm 0,03)$ Å	3,54 Å

¹⁰ T. ITO and H. SAWADA, The crystal structure of tellurite (TeO_2). Z. Kristallogr. 102 (1940) 13–25.

eindimensionale Elektronendichteverteilungen längs der b -Achse (analog der a -Achse im Brookit) und eliminierten dabei den Einfluß der Sauerstoffatome. Zwischen den einem Doppelnetz gemeinsamen Te-Schichten zeigten sich etwas größere Elektronendichten, woraus ITO und SAWADA auf eine kovalente Bindung der Te_0 und Te_3 schlossen¹⁰ (S. 23, Fig. 8). Beim Brookit konnten sie keine derartige Elektronenbrücke feststellen. Hier kann man sich eine kovalente Bindung von

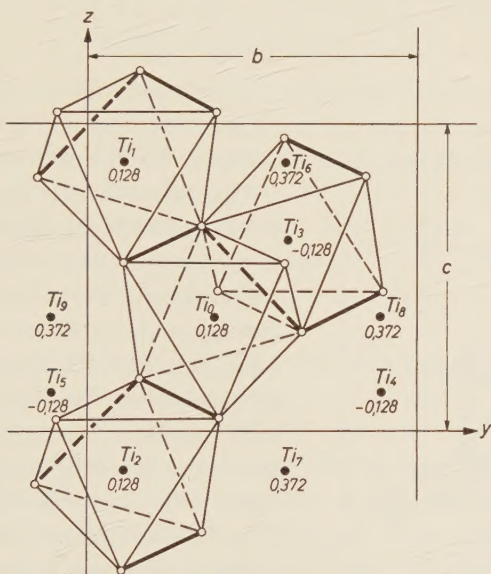


Abb. 8. Ein Ausschnitt der Brookitstruktur. Die Oktaeder um Ti_0 , $\text{Ti}_1 \dots \text{Ti}_5$ sind ein Teil des unteren Doppelnetzes der Zelle. Die Oktaeder um Ti_6 , Ti_7 , Ti_8 und Ti_9 gehören dem oberen Doppelnetz an. Die Zahlen geben die x -Koordinaten der Ti-Atome an.

Ti_0 und Te_3 auch schlecht vorstellen; denn im Gegensatz zum Tellurit sind die Ti-Schichtabstände innerhalb der Doppelnetze etwas größer als außerhalb dieser Netze. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß sich sowohl die Verrückung von Ti_0 aus der Mitte des (TiO_6) -Oktaeders als auch die Verkürzung des Ti_0 — Ti_3 -Abstandes auf Grund der elektrostatischen Abstoßungskraft verstehen läßt, die auf Ti_0 von den in erster und zweiter Sphäre umliegenden Ti her einwirkt. — Die Ti in erster Sphäre sind Ti_1 , Ti_2 und Ti_3 , deren Oktaeder mit dem von Ti_0 gemeinsame Kanten besitzen; (Abstände $r \approx 3 \text{ \AA}$). Ihre Berücksichtigung allein würde die Verkürzung des Ti_0 — Ti_3 -Abstandes nicht erklären können.

Daher werden zusätzlich die Ti der zweiten Sphäre herangezogen, die etwa $0,7 \text{ \AA}$ weiter abliegen und deren Oktaeder mit dem von Ti_0 durch Ecken verbunden sind ($Ti_4, Ti_5, \dots Ti_9$). Nach dem COULOMBSchen Gesetz ist die zwischen zwei Ti wirkende Abstoßungskraft proportional $\frac{1}{r^2} \cdot \frac{r}{r} = \frac{r}{r^3}$. Durch Addition der verschiedenen Vektoren $\frac{r}{r^3}$ erhält man als Komponenten des resultierenden Vektors $\mathfrak{R}$:

$$K_x = (-0,021 \pm 0,005) \text{ \AA}^{-2}, \quad K_y = (+0,027 \pm 0,005) \text{ \AA}^{-2}, \\ K_z = (-0,012 \pm 0,005) \text{ \AA}^{-2}.$$

Es hat nicht viel Sinn, noch den Einfluß weiterer Sphären ($r > 4,5 \text{ \AA}$) zu berechnen. Die Fehler ΔK der Komponenten von $\mathfrak{R}$ würden so groß werden, daß man keine Vorzugsrichtung mehr erkennen kann.

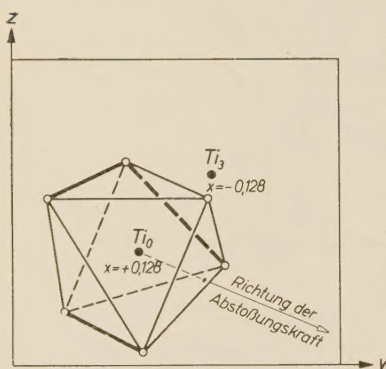


Abb. 9

In Abb. 9 ist die Richtung der Abstoßungskraft, die durch $\mathfrak{R}$ gegeben ist, eingezeichnet. Man sieht, daß die oben beschriebene Verrückung von Ti_0 aus der Oktaedermitte sowie die Verkürzung von Ti_0-Ti_3 eine Folge der elektrostatischen Abstoßung sein kann. Es muß jedoch besonders darauf hingewiesen werden, daß diese Deutung nicht sehr beweiskräftig ist, da die Titan-Sauerstoffbindung, sei sie vollständig oder nur teilweise ionogen, in keiner Weise berücksichtigt wurde.

Herrn Professor Dr. TH. ERNST danke ich sehr für die Überlassung des Themas, seine wertvolle Unterstützung und sein stets förderndes Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN gilt mein Dank für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung eines Zeiss-Photometers, Herrn Professor Dr. H. JAGODZINSKI, Würzburg, und Herrn Dr. W. HOPPE, München, für die Überlassung der Fouriersynthetisatoren.

Herrn Dr. W. LINDEMANN und Herrn W. FORKEL danke ich für mehrere Anregungen und Hinweise, sowie allen anderen, die mir die Arbeit erleichtert haben.

LEBENS LAUF

Am 12. 9. 1929 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. O. WEYL in Merseburg geboren. Von Ostern 1936 bis 1940 besuchte ich die Siedlungsschule Leuna und anschließend die Oberschule für Jungen zu Merseburg. Dort legte ich 1948 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich mit dem Physikstudium an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wo ich im Sommer 1951 mein Vordiplom und im Dezember 1954 das Hauptdiplom bestand. Das Thema der Diplomarbeit, die ich von Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN erhielt, lautete: „Über ein Doppelzählrohr zum Nachweis von Koinzidenzen.“

Während meiner Studienzeit in Karlsruhe führte ich drei Jahre als Hilfsassistent am Institut für angewandte Mathematik Übungen für Ingenieure durch. In den Semesterferien arbeitete ich mehrmals als Werkstudent im physikalischen Labor der Farbwerke Hoechst.

Im Januar 1955 ging ich nach Erlangen an das Mineralogische Institut, um bei Herrn Prof. Dr. TH. ERNST zu promovieren. Die vorliegende Abhandlung wurde im September dieses Jahres abgeschlossen.

Erlangen, den 26. 11. 1958

REINHARD WEYL

